

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-017158

(43)Date of publication of application : 25.01.1991

(51)Int.Cl. C08L 83/04
C08K 5/54
C08K 9/00

(21)Application number : 01-152532

(71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1989

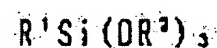
(72)Inventor : FUJIMOTO TETSUO
ANZAI MASAYOSHI

(54) ROOM TEMPERATURE CURING SILICONE RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition suitable for sealant material for plural layer glass having high strength, high modulus, excellent water vapor resistance, warm water resistance and slight reduction in physical properties in a high- temperature, humid environment by blending a polyorganosiloxane with a specific amount of specific calcium carbonate.

CONSTITUTION: (A) 100 pts.wt. polyorganosiloxane containing molecular chain ends hindered with silanol group, having 100-100,000cst viscosity (25°C) is blended with (B) 0.1-30 pts.wt. alkoxysilane shown by the formula (R¹ is monofunctional hydrocarbon) and/or partially hydrolyzed condensate, (C) 10-200 pts.wt., preferably 50-150 pts.wt. colloidal calcium carbonate subjected to surface treatment with resin acid having 14-20m²/g BET specific surface area and 0.05-0.2µm average particle size and (D) 0.01-5 pts.wt. curing catalyst (e.g. iron octanoate or zinc octanoate).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平3-17158

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月25日

C 08 L 83/04
C 08 K 5/54
9/00LRZ
LRU
LRX6609-4 J
7167-4 J
7167-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 室温硬化性シリコーンゴム組成物

⑯ 特 願 平1-152532

⑰ 出 願 平1(1989)6月15日

⑱ 発 明 者 藤 本 哲 夫 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコーン株式会社内

⑲ 発 明 者 安 西 正 吉 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコーン株式会社内

⑳ 出 願 人 東芝シリコーン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号
社

㉑ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

室温硬化性シリコーンゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 分子鎖末端がシラノール基で封鎖され、25℃における粘度が100～100,000cStであるポリオルガノシロキサン 100重量部；

(B) 式 $R^1Si(OR^2)_2$ 、(式中、 R^1 は一価炭化水素基または OR^2 を、 R^2 は一価炭化水素基を表す)で示されるアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物 0.1～30重量部；(C) BET 比表面積が14.0～20.0m²/gで平均粒度が0.05～0.20μmの、表面がロジン酸処理された膠質炭酸カルシウム 10～200重量部；および

(D) 硬化促進剤 0.01～5重量部；から成ることを特徴とする室温硬化性シリコーンゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は特定の炭酸カルシウムを配合することによって、作業性に優れる上、高強度、高モジュラスで、更に耐湿および耐温水性に優れた接着性のゴムとなる、複層ガラスシール用の脱アルコール型室温硬化性シリコーンゴム組成物に関するものである。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

従来、常温で縮合反応によって硬化し、ゴム状弾性体となるシリコーンゴム組成物は、一般にRTV (Room Temperature Vulcanizing) シリコーンゴムと呼ばれ、硬化反応の簡便さや、硬化物が優れた耐熱性、耐寒性を有し、温度の変化に伴う物性変化が少なく、更にオゾンや紫外線による劣化が少ない等の特性に基づき、建築用シーラントを始め、各種分野、用途に広く使用されている。

この様なRTV シリコーンゴムは主として、基材としてのポリオルガノシロキサンと架橋剤と充填剤の各成分よりなる。これらは使用する架橋剤に基づく架橋反応の方式、換言すれば縮合

反応副生成物の違いにより種々に分類される。

この中で、アルコールを副生成物とする脱アルコール型RTV シリコンゴムは、臭いや腐蝕性が無いため、また硬化の際に気泡やクラックが発生しにくいと、従来の現場施工に替わる工場内施工型の複層ガラス用シーラント材として使用され、あるいは一般工業用接着シーラント材として検討されている。しかしながら、これらは強度およびモジュラスが低く、とりわけ高温多湿環境下においては強度およびモジュラスが大幅に低下し、シール性が劣化するという、当該シーラントに要求される接着性および耐久性に劣る欠点がある。

また、充填剤としては、一般には乾式シリカ、湿式シリカ、珪藻土、石英粉末、炭酸カルシウム、アルミナなどが使われている。シリカ類は最も多用される充填剤であり、これを使用したRTVシリコンゴムは高強度のものが得られるが、オルガノポリシロキサン成分と混合した時の大きな増粘性のため、添加量は制限される。

実質的に表面無処理の炭酸カルシウムを使用して、流動性を調節でき、深部硬化性に優れ、硬化物が高伸長性、低モジュラスの物性を有する接着性の改良されたシーリング用室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の例（特公昭55-18454号公報）、及びBET法で測定した比表面積が $1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒子径が $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ の紡錘状であり、かつ、有機ケイ素化合物で表面処理された軽質炭酸カルシウムを使用し、特に優れた耐熱性を有し、物性変化及び加熱減量を格段に改善した例（特公昭61-23940号公報）などである。

しかしながら、従来の炭酸カルシウムでは、RTVシリコンゴムに配合した場合、作業性と表面刷離性や接着性などの特性は改善されるが、一方ゴム物性は低モジュラス、高伸長性となり、高強度、高モジュラス、低伸長性のゴム物性を有するものは得られなかった。

即ち、高強度、高モジュラス、低伸長性、接着性及び耐久性が必要とされる複層ガラス用シ

石英粉末およびアルミナは、増粘性は少ないが、強度はそれ程高いものは得られない。

また、炭酸カルシウムは天然系か合成系かにより、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウムに分類され、後者は更に、膠質（コロイド）炭酸カルシウムと軽微性炭酸カルシウムとに分類される。これらは粒子形や表面処理の有無や違いにより多種のグレードがあり、そのグレードにより充填剤として使用した場合の増粘性および強度が異なるため、目的・用途に応じて適宜使い分けられる。このような炭酸カルシウムを脱アルコール型RTVシリコンゴムに充填剤として使用した例として以下のものが開示されている。

即ち、平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末状炭酸カルシウムを粉末状酸化鉄及び粉末状酸化チタンと組み合わせて、複写機のトナー定着ロールの表面刷離性保持を改良した例（特開昭52-2439号公報）、平均粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下で空気透過法で測定した比表面積が $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、

ーラント材用途に有用な炭酸カルシウム配合の脱アルコール型RTVシリコンゴムは無かった。

〔発明の目的〕

本発明は、上記問題点を解消し、高強度、高モジュラス、耐湿性および耐温水性に優れ、高温多湿環境下においても物性低下の少ない、複層ガラス用シーラント材として有用な脱アルコール型の室温硬化性シリコンゴム組成物を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

本発明者らは、脱アルコール型RTVシリコンゴムの特性向上について鋭意検討した結果、特定の炭酸カルシウムを充填剤として用いることにより、優れた高強度、高モジュラス性および接着性を有し、高湿あるいは温水環境下においてもその特性を長期間持続できることを見出し本発明を成すに至った。

即ち、本発明者らは、脱アルコール型RTVシリコンゴム組成物に、BET比表面積が $14.0 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒度（BET比表面積換算

値)が $0.05 \sim 0.20 \mu\text{m}$ の、表面を樹脂酸の一種であるロジン酸で処理した膠質(コロイド)炭酸カルシウムを充填剤として使用することにより、良好な作業性を保持しつつこれまでに例を見ない高強度、高モジュラス性および水耐久性を得ることができた。これは従来の知見からは全く予想されなかった事である。

即ち、本発明の室温硬化性シリコンゴム組成物は、

- (A) 分子鎖末端がシラノール基で封鎖され、25℃における粘度が $100 \sim 100,000 \text{cSt}$ であるポリオルガノシロキサン 100重量部；
- (B) 式 $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^2)_2$ (式中、 R^1 は一価炭化水素基または OR^2 を、 R^2 は一価炭化水素基を表す)で示されるアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物 0.1～30重量部；
- (C) BET 比表面積が $14.0 \sim 20.0 \text{m}^2/\text{g}$ で平均粒度が $0.05 \sim 0.20 \mu\text{m}$ の、表面がロジン酸処理された膠質炭酸カルシウム 10～200重量部；および

の場合と比較して、原料中間体の合成が容易であり、得られる重合体の重合度の高さに比べて粘度が最も低く、また、硬化物であるゴム状弾性体の物性のバランスに好影響を与えるため最も好ましい。このため、実質的に全てがメチル基であることが最も好ましいが、硬化物に耐熱性が要求される場合は、ケイ素原子に結合する有機基のうち、一部がフェニル基であることが好ましい。このようにメチル基以外の有機基を含有する場合においても、上述した理由から重合体中の全有機基数の85%以上がメチル基であることが好ましい。

また、このようなポリオルガノシロキサンは、その25℃における粘度が $100 \sim 100,000 \text{cSt}$ 、好ましくは $500 \sim 50,000 \text{cSt}$ である。粘度が 100cSt 未満では硬化物に優れた機械的性質を付与することが困難であり、また $100,000 \text{cSt}$ を越えると粘度が高くなり過ぎて実用上作業性に劣るものとなるからである。

本発明の組成物の(B)成分であるアルコキシ

(D) 硬化促進剤 0.01～5重量部；から成ることを特徴とする。

本発明組成物の(A)成分であるポリオルガノシロキサンは、その両末端がシラノール基で封鎖された鎖状の重合体である。また、(A)成分には、分岐状の重合体が含有されていてもよい。

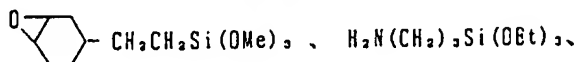
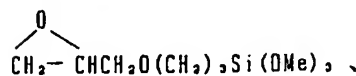
(A)成分の構造単位であるジオルガノシロキサン中のケイ素原子に結合する有機基は同一もしくは異なってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、 β -フェニルエチル基、 β -フェニルプロピル基等のアラルキル基；および3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロメチル基等の1価の置換炭化水素基等を挙げることができる。これらの中でも、合成の容易さからメチル基、ビニル基またはフェニル基が好ましく、さらには、ケイ素原子に結合する有機基がメチル基である場合が、他の有機基

シランおよび/またはその部分加水分解縮合物は、組成物が硬化して良好な弾性体となるために必要とされるものであって、アルコキシシランは一般式 $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^2)_2$ (式中、 R^1 、 R^2 は前述のとおり)で表される。

一般式中、 R^1 としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、ビニル基および OR^2 を挙げることができ、 R^2 としては、 OR^2 の加水分解性から一般にメチル基およびエチル基を挙げることができる。

このような(B)成分としてケイ酸エチル、ケイ酸プロピルなどのアルキルオルソシリケートおよびその部分加水分解物であるポリアルキルシリケート、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのアルコキシシランおよびその部分加水分解シロキサンなどが例示される。更にこれらのほか下記分子式で示されるカーボンファンクショナルシランとしてよく知られている一群のアルコキシ

シランおよびこれらの部分加水分解シロキサンもまた本発明においては有効に使用することができる。なお、以下の記載においてMeはメチル基、Etはエチル基をそれぞれ示す。



(B) 成分の配合量は(A)成分100重量部に対して0.1～30重量部である。(B)成分が0.1重量部未満では組成物の硬化が遅く、30重量部を超えると硬化後の物性が低下するので好ましくない。

本発明の組成物の(C)成分は本発明の特長を組成物に付与する重要な成分であり、BET比表面積が14.0～20.0m²/g、平均粒度が0.05～0.20

μmで粒子表面がロジン酸で処理された膠質炭酸カルシウムである。平均粒度が0.05μm未満では粘度が高くなりすぎて実用上作業性に劣り、0.20μmを超えると硬化物に優れた機械的性質を付与することができない。BET比表面積についても14.0m²/g未満では硬化物に優れた機械的性質を付与することができず、20.0m²/gを超えると粘度が高くなり過ぎて実用上作業性に劣る。更に炭酸カルシウムとしては膠質系であり、表面がロジン酸で処理されたものが最も高モジュラスのゴム硬化物を与え、耐温湿及び耐温水性が保持される。

このような炭酸カルシウムとしてはホモカルD、ホモカルDM、白艶華TDD、白艶華IGV(以上白石工業製、商品名)が挙げられる。

(C)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して10～200重量部であり、好ましくは50～150重量部である。10重量部未満では硬化物に優れた機械的性質を付与することができず、200重量部を超えると粘度が高くなり過ぎて実用上作

業性に劣る。

本発明の組成物の(D)成分である硬化促進剤としては、オクタン酸鉄、オクタン酸亜鉛、オクタン酸スズ、オクタン酸コバルト、オクタン酸マンガン、オクタン酸鉛、ナフテン酸スズ、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、オレイン酸スズ、ステアリン酸亜鉛等のカルボン酸金属塩；ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオレエート、ジフェニルスズジアセテート、酸化ジブチルスズ、ジブチルスズジメトキシド等の有機スズ化合物；テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート等の有機チタン酸エステル；ジイソプロポキシ(アセチルアセトナト)チタン、ジイソプロピルビス(エチルアセトアセタト)チタン、1,3-プロピレンジオキシビス(アセチルアセトナト)チタン、1,3-プロピレンジオキシビス(エチルアセトアセタト)チタン等のチタンキシレート化合物等の有機金

属化合物を挙げることができる。

(D)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.01～5重量部である。0.01重量部未満では触媒効果が得られず、5重量部を超えて配合してもそれ以上の効果は得られないばかりか、硬化物の耐熱性に悪影響を及ぼすので好ましくない。

本発明組成物には、(A)～(D)成分以外にも、必要に応じて充填剤として、例えば、珪藻土、(C)成分に属さない炭酸カルシウム、粉碎石英、煙霧質シリカ；顔料として、例えば、ベンガラ、二酸化チタン、亜鉛華、群青等を添加することができる。また、目的に応じて本発明の効果を損なわない範囲で接着促進剤として他の公知のポリオルガノシロキサンを併用することもできる。

[発明の効果]

本発明の組成物は、硬化状態において優れた高強度、高モジュラスを示し、長期間温湿あるいは温水下に保存した場合でもその特性が低下

しないため、複層ガラス用シール材などに利用した場合、優れたシール性を発揮し有用である。

〔実施例〕

以下、実施例および比較例を挙げ、本発明を更に詳述する。なお、実施例および比較例中「部」は全て重量部を表す。

実施例 1

分子鎖両末端がシラノール基で封鎖された粘度5,000cStのポリジメチルシロキサン 100部にフェニルトリメトキシシラン2部、BET 比表面積16.0m²/g、平均粒度0.10のロジン酸で表面処理された膠質炭酸カルシウム「白艶華T00」(白石工業製、商品名) 100部、ジブチルスズジラウレート0.1部およびγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.5部を混合し、脱泡処理して本発明の組成物を得た。

次にJIS A 5758 5・12項に準じてフロートガラス上にこの組成物を塗布した。その後このものを20℃、55%RHの雰囲気中で7日間、更に30℃で7日間放置し硬化させて硬化試験体を調製

した。この試験体について50mm/分の速度で引張接着試験(初期)を行うとともに、これを80℃の温水中に7日間、14日間浸漬後に同様の引張試験を行った。結果を第1表に示す。

比較例 1～3

実施例1で用いた炭酸カルシウムに代えて第1表に示す充填剤を第1表に示す配合量で用いた以外は実施例1と同様にして比較用の組成物を得た。

この組成物を用いて実施例1と同様な引張接着試験を行った。結果を第1表に示す。

実施例 2

分子鎖両末端がシラノール基で封鎖された粘度30,000cStのポリジメチルシロキサン 100部にエチルポリシリケート1.5部、BET 比表面積18.0m²/g、平均粒度0.12のロジン酸で表面処理された膠質炭酸カルシウム「ホモカルD」(白石工業製、商品名) 80部、ジオクチルスズジラウレート0.1部を混合して本発明の組成物を得た。

次に、この組成物を用い実施例1と同様な方法で硬化試験体を調製した。この試験体を用いて初期と50℃、95%RHの温湿中に100日間放置後の引張接着試験を行った。結果を第2表に示す。

比較例 4～6

実施例2で用いた炭酸カルシウムに代えて第2表に示す本発明に属さない炭酸カルシウムを用いた以外は実施例2と同様にして比較用の組成物を得た。

この組成物を用いて、実施例2と同様な引張接着試験を行った。結果を第2表に示す。

実施例 3

分子鎖両末端がシラノール基で封鎖された粘度80,000cStのポリジメチルシロキサン 100部に、メチルトリメトキシシラン2部、BET 比表面積19.5m²/g、平均粒度0.08μmのロジン酸処理膠質炭酸カルシウム「白艶華1GV」(白石工業製、商品名) 120部、ジブチルスズジアセテート0.1部を混合して、脱泡処理して本発明の

組成物を得た。

次に、この組成物を用い実施例1と同様な方法で硬化試験体を調製した。この試験体を用いて、初期と60℃温水中に200日間放置後引張接着試験を行ったところ、初期、50%モジュラス11.2kgf/cm²、最大引張応力17.4kgf/cm²、伸び80%、60℃温水200日浸漬後の50%モジュラス10.8kgf/cm²、最大引張応力15.9kgf/cm²、伸び90%と高い物性を示した。

第 1 表

	実 施 例 1			比 較 例 1			比 較 例 2			比 較 例 3		
充 填 剤	白 朧 華 T O O			石 英 粉 末 「クリスタライトVX-R」 朝霞製、商品名			珪 藻 土 「セライト219」 ジョンマンビル社製、商品名			モノメチルトリクロロシラン 処理ヒュームドシリカ 「MT-10」 徳山曹達製、商品名		
配 合 量	100 部			100 部			100 部			40 部		
	50 % モジュラス kgf/cm ²	最大引張 応 力 kgf/cm ²	伸び %	50 % モジュラス kgf/cm ²	最大引張 応 力 kgf/cm ²	伸び %	50 % モジュラス kgf/cm ²	最大引張 応 力 kgf/cm ²	伸び %	50 % モジュラス kgf/cm ²	最大引張 応 力 kgf/cm ²	伸び %
初 期	12.1	18.6	90	6.8	10.3	90	4.5	8.1	80	3.2	11.9	130
80℃温水浸漬 7日後	11.9	18.4	90	2.0	4.8	150	1.5	3.9	120	2.6	9.4	150
80℃温水浸漬 14日後	11.6	18.1	80	1.7	2.5	70	1.3	1.9	30	1.8	7.6	90

第 2 表

	実 施 例 2			比 較 例 4			比 較 例 5			比 較 例 6		
充 填 剤	ホ モ カ ル D			炭 酸 カ ル シ ウ ム (表面無処理、 BET 比表面積 14.0m ² /g、 平均粒度 0.19μ) 「白朧華A」 白石工業製、商品名			炭 酸 カ ル シ ウ ム (脂肪酸処理、 BET 比表面積 14.0m ² /g、 平均粒度 0.17μ) 「Vigot-10」 白石工業製、商品名			炭 酸 カ ル シ ウ ム (脂肪酸、スルホン酸処理、 BET 比表面積 15.0m ² /g、 平均粒度 0.15μ) 「Mc-T」 丸尾カルシウム製、商品名		
配 合 量	80 部			80 部			80 部			80 部		
	50 % モジュラス kgf/cm ²	最大引張 応 力 kgf/cm ²	伸び %	50 % モジュラス kgf/cm ²	最大引張 応 力 kgf/cm ²	伸び %	50 % モジュラス kgf/cm ²	最大引張 応 力 kgf/cm ²	伸び %	50 % モジュラス kgf/cm ²	最大引張 応 力 kgf/cm ²	伸び %
初 期	11.8	17.5	80	5.2	8.1	80	3.9	12.4	190	3.8	8.5	100
50℃、95%RH 100 日後	10.9	16.9	90	0.8	3.1	60	2.8	9.6	220	1.1	3.5	70